Synthesis of NH_3 on Fe, Sm and $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ surfaces

Fe, Sm, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 表面上での NH_3 合成

Tatsuhide Inoue, Kin'ichi Ishikawa, Toshihiro Suzuki and Hirohisa Uchida

Department of Applied Physics, Faculty of Engineering, Tokai University
1117 Kitakaname, Hiratsuka, Kanagawa, 259-12 JAPAN

(Accepted for publication 17 November 1994)

1. 緒言

近年、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ は、新しい磁石材料として¹注目されている。この磁石は、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金に窒素ガスを吸収させることにより作製される。この $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金は窒素ガスとの反応において、窒素濃度 $[\text{N}] / [\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}] \leq 3$ の範囲で、窒素ガスを吸収させることができる。しかし、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金に、水素ガスを吸放出させた後、窒素ガスを吸収させる、あるいは $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金と NH_3 ガスを反応させると $[\text{N}] / [\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}] > 3$ の窒素ガスを吸収させることができる²。従って繰り返し水素ガスを吸放出させた後、窒素ガスを反応させると、表面で NH_3 の合成反応が起こっているのではないかと考えられる。そこで、今回の実験は Fe、Sm、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ の3種類の薄膜に、298 Kで、水素ガス、窒素ガスを繰り返し反応させて、 NH_3 合成の確認測定を目的とした。

2. 実験方法

測定は、反応させるガスを、リザーバーからキャピラリー管を通して反応管に導入させ、その時のリザーバーと反応管の圧力、またキャピラリー管のコンダクタンスより Wagener 法を用いて反応確率及び反応量を求めた。装置全体を脱気し、イオンゲージ、試料の脱ガスをを行い超高真空状態にした。また、Fe、Sm、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 薄膜は Fe ワイヤ、Sm ブロックと熱することにより蒸着させた。実験は、各サンプルフィルムに水素、窒素の順で繰り返しガスをさらした。 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 薄膜は、AES で測定した結果、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ を構成していた。また、XRD で測定した結果全ての薄膜は、アモルファス構造をしていた。 NH_3 は、四重極型質量分析計により確認することができる。また、試料を付けずにゲージの影響を調べた結果 NH_3 合成は確認されなかった。

3. 結果

3. 1 Fe-H₂ H/Fe-N₂ N/H/Fe-H₂ 系

Fe 薄膜と水素ガスを反応量 $\text{N} = 1.5 \times 10^{15} \text{ molecules/cm}^2$ まで反応させた後、窒素ガスと反応させると反応確率は急激に落ちた。このとき 10^{-6} Pa より高い分圧での、 NH_3 合成は確認されなかった。さらに、水素ガスと反応させると反応性は初めの水素ガスとの反応に比べ低かった。ここでは $4 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ の NH_3 分圧が確認された。

3. 2 Sm-H₂ H/Sm-N₂ N/H/Sm-H₂ 系

Sm 薄膜と水素ガスとの反応において、反応確率 $r = 2 \times 10^{-2}$ でプラトーが見られた。ここでは SmH_2 の水素化物が形成されていると考えられる。水素ガスを $\text{N} = 5.5 \times 10^{15} \text{ molecules/cm}^2$ まで反応させた後、窒素ガスと反応させると反応性は初期において反応確率 $r = 2 \times 10^{-3}$ から急激に落ちた。この時 $1 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ の NH_3 分圧が確認された。もう一度水素ガスと反応させると反応性は初めの水素ガスとの反応に比べ低かった。この時 $3 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ の NH_3 分圧が確認された。

3. 3 Sm₂Fe₁₇-H₂ H/Sm₂Fe₁₇-N₂ 系

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金薄膜と水素ガスを反応量 $\text{N} = 2.0 \times 10^{15} \text{ molecules/cm}^2$ まで反応させた後、窒素ガスと反応させると反応確率は $r = 3 \times 10^{-2}$ を示した。この時 $9 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ の NH_3 分圧が確認された。

4. 結論

Fe 表面に水素ガス、窒素ガスを反応させた後再び水素ガスを反応させると NH_3 合成反応が見られた。また Sm 水素化物表面では窒素の解離が起こり NH_3 合成反応が見られた。これらのことより Sm、Fe が $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金表面上で、偏析している場合、水素ガスと窒素ガスを繰り返し反応させることにより表面で NH_3 合成が起こり得る。またアモルファス構造をした $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金表面上でも水素ガスを反応させた後、窒素ガスを反応させると NH_3 合成が確認された。 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金表面上で NH_3 が合成され、 NH_3 による窒素の吸収が優先的であるなら、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金は、窒素濃度 $[\text{N}] / [\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}] = 3$ を越える窒素の量を吸収することができる。

5. 参考文献

- 1 J.M.D.Coey, et al, J.Magn.Mat., Vol.87, pp.L251-L254.1990
- 2 H.H.Uchida, et al, Proc. 7th Int. Symp. on mag. Anisotropy & Coercivity in RE-TM Alloys, Jul.1992, Canberra, Hi-Perm Lab., Res.Center for Advanced Mineral and materials processing, The Univ. of West Australia, nedlands, 1992, p.342.

'94 SAS Intelligent Symposium